

## 明細書

# 脂肪族ポリエステル樹脂組成物及び脂肪族ポリエステル樹脂成形体並びに脂肪族ポリエステル樹脂成形体の製造方法

## 技術分野

[0001] 本発明は脂肪族ポリエステル樹脂組成物及び脂肪族ポリエステル樹脂成形体並びに脂肪族ポリエステル樹脂成形体の製造方法に関する。近年、自然環境保護の見地から、自然環境中で分解する生分解性樹脂及びその成形体が求められ、なかでもポリ乳酸樹脂に代表される脂肪族ポリエステル樹脂及びその成形体が注目されている。しかし、脂肪族ポリエステル樹脂の多くは、本質的には結晶性樹脂であるが、結晶化が遅く、実際の成形では非晶性樹脂に近い挙動を示し、成形性や得られる成形体の物性に多くの難点を有する。かかる難点を改善するため、脂肪族ポリエステル樹脂は一般に、これに結晶核剤、更に要すれば合目的的に他の添加剤を加えた脂肪族ポリエステル樹脂組成物として調製され、成形に供されている。本発明は、かかる脂肪族ポリエステル樹脂組成物及び脂肪族ポリエステル樹脂成形体並びに脂肪族ポリエステル樹脂成形体の製造方法の改良に関する。

## 背景技術

[0002] 従来、前記のような脂肪族ポリエステル樹脂組成物としては、脂肪族ポリエステル樹脂に、結晶核剤として、1) 脂肪族カルボン酸アミド類、脂肪族ビスカルボン酸アミド類、N-置換脂肪族カルボン酸ビスアミド類及びN-置換尿素類から選ばれるところの融点が40—300°Cの化合物(例えば特許文献1参照)、2) トリメシン酸トリス(t-ブチルアミド)、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸ジアニリド、2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジシクロヘキシルアミド、N, N'-ジベンゾイル-1, 4-ジアミノシクロヘキサン、N, N'-ジシクロヘキサンカルボニル-1, 5-ジアミノナフタレン等の芳香族アミド化合物(例えば特許文献2参照)、3) 融点又は軟化点が80—300°Cであり且つ所定の溶融エントロピーを有する有機化合物(例えば特許文献3参照)、4) リン酸エステル金属塩及び塩基性無機アルミニウム化合物(例えば特許文献4参照)、5) p-トルエンスルホン酸及びその金属塩(例えば特許文献5及び6参照)、6) スルホイソフタル酸ナトリウ

ム(例えば特許文献7参照)、7)タルク等の無機粒子(例えば特許文献8参照)等を含有させたものが知られている。

[0003] ところが、かかる従来の脂肪族ポリエステル樹脂組成物には、依然として結晶化が遅く、そのため比較的高温で長時間の成形を必要とし、それでもなお離型時に成形体が変形を起こし易く、また得られる成形体が物性に劣るという問題がある。

特許文献1:特開平9-278991号公報

特許文献2:特開平10-87975号公報

特許文献3:特開平11-5849号公報

特許文献4:特開2003-192883号公報

特許文献5:特開平8-120165号公報

特許文献6:特開平11-240962号公報

特許文献7:特開2003-240962号公報

特許文献8:特開平8-3432号公報

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

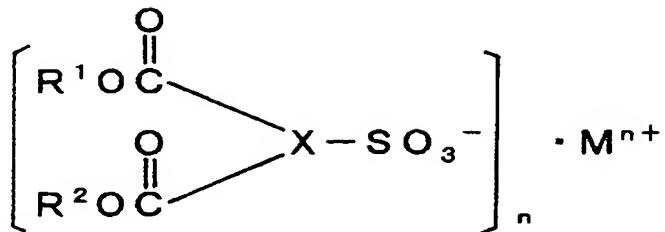
[0004] 本発明が解決しようとする課題は、実用上汎用樹脂並みの成形条件で、離型時に変形を起こすことなく優れた物性の成形体を得ることができる脂肪族ポリエステル樹脂組成物及びこれを用いた脂肪族ポリエステル樹脂成形体並びにその製造方法を提供する処にある。

### 課題を解決するための手段

[0005] しかして本発明者らは、前記の課題を解決するべく研究した結果、結晶核剤として特定の芳香族スルホン酸塩を含有する脂肪族ポリエステル樹脂組成物を用いることが正しく好適であることを見出した。

[0006] すなわち本発明は、脂肪族ポリエステル樹脂と結晶核剤とを含有する脂肪族ポリエステル樹脂組成物において、結晶核剤として少なくとも一つ以上の下記の化1で示される芳香族スルホン酸塩を含有して成ることを特徴とする脂肪族ポリエステル樹脂組成物に係る。

[0007] [化1]



[0008] 化1において

X:ベンゼンから3個の水素原子を除いた残基

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>:炭素数1ー6の炭化水素基

M:アルカリ金属原子及び／又はアルカリ土類金属原子

n:1又は2であって、Mがアルカリ金属原子の場合はn=1、Mがアルカリ土類金属原子の場合はn=2

[0009] また本発明は、前記の本発明に係る脂肪族ポリエステル樹脂組成物を溶融成形して得られる脂肪族ポリエステル樹脂成形体に係る。

[0010] 更に本発明は、前記の本発明に係る脂肪族ポリエステル樹脂組成物を溶融し、示差走査熱量測定法による結晶化開始温度以下且つガラス転移温度以上の温度範囲に設定された金型に充填して、結晶化させながら成形する脂肪族ポリエステル樹脂成形体の製造方法に係る。

[0011] 先ず、本発明に係る脂肪族ポリエステル樹脂組成物(以下単に本発明の組成物といふ)について説明する。本発明の組成物は、脂肪族ポリエステル樹脂と結晶核剤として含有する脂肪族ポリエステル樹脂組成物であって、結晶核剤として少なくとも一つ以上の化1で示される芳香族スルホン酸を含有して成るものである。化1で示される芳香族スルホン酸金属塩には、1)スルホフタル酸ジアルキルのアルカリ金属塩、2)スルホインソフタル酸ジアルキルのアルカリ金属塩、3)スルホテレフタル酸ジアルキルのアルカリ金属塩、4)スルホフタル酸ジアルキルのアルカリ土類金属塩、5)スルホイソフタル酸ジアルキルのアルカリ土類金属塩、6)スルホテレフタル酸ジアルキルのアルカリ土類金属塩、7)以上の1)ー6)の任意の混合物が含まれる。

[0012] 化1で示される芳香族スルホン酸金属塩において、化1中のXはベンゼンから3個

の水素原子を除いた残基である。また化1中のR<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>は、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アリル基、シクロヘキセニル基等の炭素数1～6の炭化水素基であるが、なかでも炭素数1～3の脂肪族炭化水素基が好ましい。

[0013] 化1で示される芳香族スルホン酸金属塩において、化1中のMは、1)リチウム原子、ナトリウム原子、カリウム原子、ルビジウム原子、セシウム原子等のアルカリ金属原子、2)ベリリウム原子、マグネシウム原子、カルシウム原子、ストロンチウム原子、バリウム原子等のアルカリ土類金属原子であるが、なかでもカリウム原子、ルビジウム原子、バリウム原子、ストロンチウム原子、バリウム原子が好ましく、カリウム原子とバリウム原子がより好ましい。

[0014] 化1で示される芳香族スルホン酸金属塩において、スルホフタル酸ジアルキルのアルカリ金属塩の具体例としては、1)4-スルホフタル酸ジメチル=リチウム、4-スルホフタル酸ジエチル=リチウム、4-スルホフタル酸ジ-n-プロピル=リチウム、4-スルホフタル酸ジイソプロピル=リチウム、4-スルホフタル酸ジ-n-ブチル=リチウム、4-スルホフタル酸ジ-イソブチル=リチウム、4-スルホフタル酸ジ-t-ブチル=リチウム、4-スルホフタル酸ジ-2-メチルプロピル=リチウム、4-スルホフタル酸ジ-n-ペンチル=リチウム、4-スルホフタル酸ジ-3-メチルブチル=リチウム、4-スルホフタル酸ジ-2-メチルブチル=リチウム、4-スルホフタル酸ジ-2, 2-ジメチルプロピル=リチウム、4-スルホフタル酸ジ-n-ヘキシル=リチウム、4-スルホフタル酸ジ-4-メチルペンチル=リチウム、4-スルホフタル酸ジ-3, 3-ジメチルブチル=リチウム、4-スルホフタル酸ジ-2, 3-ジメチルブチル=リチウム、4-スルホフタル酸ジシクロヘキシル=リチウム等のスルホフタル酸ジアルキルのリチウム塩、2)4-スルホフタル酸ジメチル=ナトリウム、4-スルホフタル酸ジエチル=ナトリウム、4-スルホフタル酸ジ-n-プロピル=ナトリウム、4-スルホフタル酸ジイソプロピル=ナトリウム、4-スルホフタル酸ジ-n-ブチル=ナトリウム、4-スルホフタル酸ジ-t-ブチル=ナトリウム、4-スルホフタル酸ジ-2-メチルプロピル=ナトリウム、4-スルホフタル酸ジ-n-ペンチル=ナトリウム、4-スルホフタル酸ジ-3-メチルブチル=ナトリウム、4-スルホフタル酸ジ-2-メチルブチル=ナトリウム、4-スルホ

フタル酸ジ-2, 2-ジメチルプロピル=ナトリウム、4-スルホフタル酸ジ-n-ヘキシリ=ナトリウム、4-スルホフタル酸ジ-2-メチルペンチル=ナトリウム、4-スルホフタル酸ジ-3-メチルペンチル=ナトリウム、4-スルホフタル酸ジ-4-メチルペンチル=ナトリウム、4-スルホフタル酸ジ-3, 3-ジメチルブチル=ナトリウム、4-スルホフタル酸ジ-2, 3-ジメチルブチル=ナトリウム、4-スルホフタル酸ジシクロヘキシリ=ナトリウム等のスルホフタル酸ジアルキルのナトリウム塩等のスルホフタル酸ジアルキルのナトリウム塩、3) 4-スルホフタル酸ジメチル=カリウム、4-スルホフタル酸ジエチル=カリウム、4-スルホフタル酸ジ-n-プロピル=カリウム、4-スルホフタル酸ジイソプロピル=カリウム、4-スルホフタル酸ジ-n-ブチル=カリウム、4-スルホフタル酸ジ-1-ブチル=カリウム、4-スルホフタル酸ジ-2-メチルブチル=カリウム、4-スルホフタル酸ジ-3-メチルブチル=カリウム、4-スルホフタル酸ジ-2-メチルブチル=カリウム、4-スルホフタル酸ジ-2, 2-ジメチルプロピル=カリウム、4-スルホフタル酸n-ヘキシリ=プロピル=カリウム、4-スルホフタル酸ジ-2-メチルペンチル=カリウム、4-スルホフタル酸ジ-3-メチルペンチル=カリウム、4-スルホフタル酸ジ-4-メチルペンチル=カリウム、4-スルホフタル酸ジ-3-メチルブチル=カリウム、4-スルホフタル酸ジ-3, 3-ジメチルブチル=カリウム、4-スルホフタル酸ジシクロヘキシリ=カリウム等のスルホフタル酸ジアルキルのカリウム塩、4) 4-スルホフタル酸ジメチル=セシウム、4-スルホフタル酸ジエチル=セシウム、4-スルホフタル酸ジ-n-プロピル=セシウム、4-スルホフタル酸ジイソプロピル=セシウム、4-スルホフタル酸ジ-n-ブチル=セシウム、4-スルホフタル酸ジ-1-ブチル=セシウム、4-スルホフタル酸ジ-2-メチルブチル=セシウム、4-スルホフタル酸ジ-3-メチルブチル=セシウム、4-スルホフタル酸ジ-2-メチルブチル=セシウム、4-スルホフタル酸ジ-2, 2-ジメチルプロピル=セシウム、4-スルホフタル酸ジ-2-メチルペンチル=セシウム、4-スルホフタル酸ジ-3-メチルペンチル=セシウム、4-スルホフタル酸ジ-4-メチルペンチル=セシウム、4-スルホフタル酸ジ-3, 3-ジメチルブチル=セシウム、4-スルホフタル酸ジ-2, 3-ジメチルブチル=セシウム、4-スルホフタル酸ジ-2, 3-ジメチルブチル=セシウム

ジシクロヘキシル=セシウム等のスルホフタル酸ジアルキルのセシウム塩等が挙げられる。

[0015] 化1で示される芳香族スルホン酸金属塩において、スルホイソフタル酸ジアルキルのアルカリ金属塩の具体例としては、1) 5-スルホイソフタル酸ジメチル=リチウム、5-スルホイソフタル酸ジエチル=リチウム、5-スルホイソフタル酸ジ-n-プロピル=リチウム、5-スルホイソフタル酸ジイソプロピル=リチウム、5-スルホイソフタル酸ジ-n-ブチル=リチウム、5-スルホイソフタル酸ジイソブチル=リチウム、5-スルホイソフタル酸ジ-t-ブチル=リチウム、5-スルホイソフタル酸ジ-2-メチルプロピル=リチウム、5-スルホイソフタル酸ジ-n-ペンチル=リチウム、5-スルホイソフタル酸ジ-3-メチルブチル=リチウム、5-スルホイソフタル酸ジ-2, 2-ジメチルプロピル=リチウム、5-スルホイソフタル酸ジ-4-メチルペンチル=リチウム、5-スルホイソフタル酸ジ-3, 3-ジメチルブチル=リチウム、5-スルホイソフタル酸ジシクロヘキシル=リチウム等のスルホイソフタル酸ジアルキルのリチウム塩、2) 5-スルホイソフタル酸ジメチル=ナトリウム、5-スルホイソフタル酸ジエチル=ナトリウム、5-スルホイソフタル酸ジ-n-プロピル=ナトリウム、5-スルホイソフタル酸ジイソプロピル=ナトリウム、5-スルホイソフタル酸ジ-n-ブチル=ナトリウム、5-スルホイソフタル酸ジイソブチル=ナトリウム、5-スルホイソフタル酸ジ-t-ブチル=ナトリウム、5-スルホイソフタル酸ジ-2-メチルプロピル=ナトリウム、5-スルホイソフタル酸ジ-n-ペンチル=ナトリウム、5-スルホイソフタル酸ジ-3-メチルブチル=ナトリウム、5-スルホイソフタル酸ジ-2-メチルブチル=ナトリウム、5-スルホイソフタル酸ジ-2, 2-ジメチルプロピル=ナトリウム、5-スルホイソフタル酸ジ-2-メチルペンチル=ナトリウム、5-スルホイソフタル酸ジ-3-メチルペンチル=ナトリウム、5-スルホイソフタル酸ジ-4-メチルペンチル=ナトリウム、5-スルホイソフタル酸ジ-3, 3-ジメチルブチル=ナトリウム、5-スルホイソフタル酸ジシクロヘキシル=ナトリウム等のスルホイソフタル酸ジアルキルのナトリウム塩、3) 5-スルホイソフタル酸ジメチル=カリウム、5-スルホイソフタル酸ジエチル=カリウム、5-スルホイソフタル酸ジ-n-プロピル=カリウム、5-スルホイソフタル

酸ジイソプロピル=カリウム、5-スルホイソフタル酸ジ-n-ブチル=カリウム、5-スルホイソフタル酸ジ-イソブチル=カリウム、5-スルホイソフタル酸ジ-t-ブチル=カリウム、5-スルホイソフタル酸ジ-2-メチルプロピル=カリウム、5-スルホイソフタル酸ジ-n-ペンチル=カリウム、5-スルホイソフタル酸ジ-3-メチルブチル=カリウム、5-スルホイソフタル酸ジ-2-メチルブチル=カリウム、5-スルホイソフタル酸ジ-2, 2-ジメチルプロピル=カリウム、5-スルホイソフタル酸ジ-2-メチルペンチル=カリウム、5-スルホイソフタル酸ジ-3-メチルペンチル=カリウム、5-スルホイソフタル酸ジ-4-メチルペンチル=カリウム、5-スルホイソフタル酸ジ-3, 3-ジメチルブチル=カリウム、5-スルホイソフタル酸ジシクロヘキシリ=カリウム等のスルホイソフタル酸ジアルキルのカリウム塩、4) 5-スルホイソフタル酸ジメチル=セシウム、5-スルホイソフタル酸ジエチル=セシウム、5-スルホイソフタル酸ジ-n-プロピル=セシウム、5-スルホイソフタル酸ジ-n-ブチル=セシウム、5-スルホイソフタル酸ジ-イソブチル=セシウム、5-スルホイソフタル酸ジ-2-メチルプロピル=セシウム、5-スルホイソフタル酸ジ-n-ペンチル=セシウム、5-スルホイソフタル酸ジ-3-メチルブチル=セシウム、5-スルホイソフタル酸ジ-2-メチルブチル=セシウム、5-スルホイソフタル酸ジ-2, 2-ジメチルプロピル=セシウム、5-スルホイソフタル酸ジ-2-メチルペンチル=セシウム、5-スルホイソフタル酸ジ-3-メチルペンチル=セシウム、5-スルホイソフタル酸ジ-4-メチルペンチル=セシウム、5-スルホイソフタル酸ジ-3, 3-ジメチルブチル=セシウム、5-スルホイソフタル酸ジシクロヘキシリ=セシウム等のスルホイソフタル酸ジアルキルのセシウム塩等が挙げられる。

[0016] 化1で示される芳香族スルホン酸金属塩において、スルホテレフタル酸ジアルキルのアルカリ金属塩の具体例としては、1)スルホテレフタル酸ジメチル=リチウム、スルホテレフタル酸ジエチル=リチウム、スルホテレフタル酸ジ-n-プロピル=リチウム、スルホテレフタル酸ジイソプロピル=リチウム、スルホテレフタル酸ジ-n-ブチル=リチウム、スルホテレフタル酸ジ-イソブチル=リチウム、スルホテレフタル酸ジ-t-ブチル

ル=リチウム、スルホテレタル酸ジ-2-メチルプロピル=リチウム、スルホテレタル酸ジ-n-ペンチル=リチウム、スルホテレタル酸ジ-3-メチルブチル=リチウム、スルホテレタル酸ジ-2-メチルブチル=リチウム、スルホテレタル酸ジ-2, 2-ジメチルプロピル=リチウム、スルホテレタル酸ジ-4-メチルペンチル=リチウム、スルホテレタル酸ジ-3, 3-ジメチルブチル=リチウム、スルホテレタル酸ジ-2, 3-ジメチルブチル=リチウム、スルホテレタル酸ジシクロヘキシル=リチウム等のスルホテレタル酸ジアルキルのリチウム塩、2)スルホテレタル酸ジメチル=ナトリウム、スルホテレタル酸ジエチル=ナトリウム、スルホテレタル酸ジ-n-プロピル=ナトリウム、スルホテレタル酸ジイソプロピル=ナトリウム、スルホテレタル酸ジ-n-ブチル=ナトリウム、スルホテレタル酸ジ-イソブチル=ナトリウム、スルホテレタル酸ジ-t-ブチル=ナトリウム、スルホテレタル酸ジ-2-メチルプロピル=ナトリウム、スルホテレタル酸ジ-n-ペンチル=ナトリウム、スルホテレタル酸ジ-3-メチルブチル=ナトリウム、スルホテレタル酸ジ-2-メチルブチル=ナトリウム、スルホテレタル酸ジ-2, 2-ジメチルプロピル=ナトリウム、スルホテレタル酸ジ-2-メチルペンチル=ナトリウム、スルホテレタル酸ジ-3-メチルペンチル=ナトリウム、スルホテレタル酸ジ-4-メチルペンチル=ナトリウム、スルホテレタル酸ジ-3, 3-ジメチルブチル=ナトリウム、スルホテレタル酸ジシクロヘキシル=ナトリウム等のスルホテレタル酸ジアルキルのナトリウム塩、3)スルホテレタル酸ジメチル=カリウム、スルホテレタル酸ジエチル=カリウム、スルホテレタル酸ジ-n-プロピル=カリウム、スルホテレタル酸ジイソプロピル=カリウム、スルホテレタル酸ジ-n-ブチル=カリウム、スルホテレタル酸ジ-イソブチル=カリウム、スルホテレタル酸ジ-t-ブチル=カリウム、スルホテレタル酸ジ-2-メチルプロピル=カリウム、スルホテレタル酸ジ-n-ペンチル=カリウム、スルホテレタル酸ジ-3-メチルブチル=カリウム、スルホテレタル酸ジ-2-メチルブチル=カリウム、スルホテレタル酸ジ-2, 2-ジメチルプロピル=カリウム、スルホテレタル酸ジ-n-ヘキシルプロピル=カリウム、スルホテレタル酸ジ-2-メチルペンチル=カリウム、スルホテレタル酸ジ-4-メチルペンチル=カリウム、スルホテレタル酸ジ-3, 3-ジメチルブチル

=カリウム、スルホテレフタル酸ジ-2, 3-ジメチルブチル=カリウム、スルホテレフタル酸ジシクロヘキシル=カリウム等のスルホテレフタル酸ジアルキルのカリウム塩、4)スルホテレフタル酸ジメチル=セシウム、スルホテレフタル酸ジエチル=セシウム、スルホテレフタル酸ジ-n-プロピル=セシウム、スルホテレフタル酸ジイソプロピル=セシウム、スルホテレフタル酸ジ-n-ブチル=セシウム、スルホテレフタル酸ジイソブチル=セシウム、スルホテレフタル酸ジ-t-ブチル=セシウム、スルホテレフタル酸ジ-2-メチルプロピル=セシウム、スルホテレフタル酸ジ-n-ペンチル=セシウム、スルホテレフタル酸ジ-3-メチルブチル=セシウム、スルホテレフタル酸ジ-2-メチルブチル=セシウム、スルホテレフタル酸ジ-2-メチルペンチル=セシウム、スルホテレフタル酸ジ-3-メチルペニチル=セシウム、スルホテレフタル酸ジ-4-メチルペンチル=セシウム、スルホテレフタル酸ジ-3, 3-ジメチルブチル=セシウム、スルホテレフタル酸ジ-2, 3-ジメチルブチル=セシウム、スルホテレフタル酸ジシクロヘキシル=セシウム等のスルホテレフタル酸ジアルキルのセシウム塩等が挙げられる。

[0017] 化1で示される芳香族スルホン酸金属塩において、スルホフタル酸ジアルキルのアルカリ土類金属塩の具体例としては、1)ビス(4-スルホフタル酸ジメチル)=マグネシウム、ビス(4-スルホフタル酸ジエチル)=マグネシウム、ビス(4-スルホフタル酸ジ-n-プロピル)=マグネシウム、ビス(4-スルホフタル酸ジイソプロピル)=マグネシウム、ビス(4-スルホフタル酸ジ-n-ブチル)=マグネシウム、ビス(4-スルホフタル酸ジイソブチル)=マグネシウム、ビス(4-スルホフタル酸ジ-t-ブチル)=マグネシウム、ビス(4-スルホフタル酸ジ-2-メチルプロピル)=マグネシウム、ビス(4-スルホフタル酸ジ-n-ペンチル)=マグネシウム、ビス(4-スルホフタル酸ジ-3-メチルブチル)=マグネシウム、ビス(4-スルホフタル酸ジ-2-メチルブチル)=マグネシウム、ビス(4-スルホフタル酸ジ-2, 2-ジメチルプロピル)=マグネシウム、ビス(4-スルホフタル酸ジ-4-メチルペンチル)=マグネシウム、ビス(4-スルホフタル酸ジ-3, 3-ジメチルブチル)=マグネシウム、ビス(4-スルホフタル酸ジ-2, 3-ジメチルブチル)=マグネシウム、ビス(4-スルホフタル酸ジシクロヘキシル)=マグネシウム等のスルホフタル酸ジアルキルのマグネシウム塩、2)ビス(4-スルホフタル酸ジメチル)=カルシ

ウム、ビス(4-スルホフタル酸ジエチル)=カルシウム、ビス(4-スルホフタル酸ジ-n-プロピル)=カルシウム、ビス(4-スルホフタル酸ジイソプロピル)=カルシウム、ビス(4-スルホフタル酸ジ-n-ブチル)=カルシウム、ビス(4-スルホフタル酸ジイソブチル)=カルシウム、ビス(4-スルホフタル酸ジ-t-ブチル)=カルシウム、ビス(4-スルホフタル酸ジ-2-メチルプロピル)=カルシウム、ビス(4-スルホフタル酸ジ-n-ペンチル)=カルシウム、ビス(4-スルホフタル酸ジ-3-メチルブチル)=カルシウム、ビス(4-スルホフタル酸ジ-2-メチルブチル)=カルシウム、ビス(4-スルホフタル酸ジ-2-メチルペンチル)=カルシウム、ビス(4-スルホフタル酸ジ-3-メチルペンチル)=カルシウム、ビス(4-スルホフタル酸ジ-4-メチルペンチル)=カルシウム、ビス(4-スルホフタル酸ジ-3, 3-ジメチルブチル)=カルシウム、ビス(4-スルホフタル酸ジシクロヘキシリ)=カルシウム等のスルホフタル酸ジアルキルのカルシウム塩、3)ビス(4-スルホフタル酸ジメチル)=バリウム、4-スルホフタル酸ジエチル)=バリウム、ビス(4-スルホフタル酸ジ-n-プロピル)=バリウム、ビス(4-スルホフタル酸ジイソプロピル)=バリウム、ビス(4-スルホフタル酸ジ-n-ブチル)=バリウム、ビス(4-スルホフタル酸ジイソブチル)=バリウム、ビス(4-スルホフタル酸ジ-t-ブチル)=バリウム、ビス(4-スルホフタル酸ジ-2-メチルプロピル)=バリウム、ビス(4-スルホフタル酸ジ-n-ペンチル)=バリウム、ビス(4-スルホフタル酸ジ-3-メチルブチル)=バリウム、ビス(4-スルホフタル酸ジ-2-メチルペンチル)=バリウム、ビス(4-スルホフタル酸ジ-2, 2-ジメチルプロピル)=バリウム、ビス(4-スルホフタル酸ジ-2-メチルペンチル)=バリウム、ビス(4-スルホフタル酸ジ-3-メチルペンチル)=バリウム、ビス(4-スルホフタル酸ジ-4-メチルペンチル)=バリウム等のスルホフタル酸ジアルキルのバリウム塩等のスルホフタル酸ジアルキルのバリウム塩等が挙げられる。

[0018] 化1で示される芳香族スルホン酸金属塩において、スルホイソフタル酸ジアルキルのアルカリ土類金属塩の具体例としては、1)ビス(5-スルホイソフタル酸ジメチル)=

マグネシウム、ビス(5-スルホイソフタル酸ジエチル)=マグネシウム、ビス(5-スルホイソフタル酸ジ-n-プロピル)=マグネシウム、ビス(5-スルホイソフタル酸ジイソプロピル)=マグネシウム、ビス(5-スルホイソフタル酸ジ-n-ブチル)=マグネシウム、ビス(5-スルホイソフタル酸ジ-i-ブチル)=マグネシウム、ビス(5-スルホイソフタル酸ジ-t-ブチル)=マグネシウム、ビス(5-スルホイソフタル酸ジ-2-メチルプロピル)=マグネシウム、ビス(5-スルホイソフタル酸ジ-n-ペンチル)=マグネシウム、ビス(5-スルホイソフタル酸ジ-3-メチルブチル)=マグネシウム、ビス(5-スルホイソフタル酸ジ-2-メチルブチル)=マグネシウム、ビス(5-スルホイソフタル酸ジ-2, 2-ジメチルプロピル)=マグネシウム、ビス(5-スルホイソフタル酸ジ-4-メチルペンチル)=マグネシウム、ビス(5-スルホイソフタル酸ジ-3, 3-ジメチルブチル)=マグネシウム、ビス(5-スルホイソフタル酸ジ-2, 3-ジメチルブチル)=マグネシウム、ビス(5-スルホイソフタル酸ジシクロヘキシリ)=マグネシウム等のスルホイソフタル酸ジアルキルのマグネシウム塩、2)ビス(5-スルホイソフタル酸ジメチル)=カルシウム、ビス(5-スルホイソフタル酸ジエチル)=カルシウム、ビス(5-スルホイソフタル酸ジ-n-プロピル)=カルシウム、ビス(5-スルホイソフタル酸ジイソプロピル)=カルシウム、ビス(5-スルホイソフタル酸ジ-n-ブチル)=カルシウム、ビス(5-スルホイソフタル酸ジ-i-ブチル)=カルシウム、ビス(5-スルホイソフタル酸ジ-t-ブチル)=カルシウム、ビス(5-スルホイソフタル酸ジ-2-メチルプロピル)=カルシウム、ビス(5-スルホイソフタル酸ジ-n-ペンチル)=カルシウム、ビス(5-スルホイソフタル酸ジ-3-メチルブチル)=カルシウム、ビス(5-スルホイソフタル酸ジ-2-メチルブチル)=カルシウム、ビス(5-スルホイソフタル酸ジ-2, 2-ジメチルプロピル)=カルシウム、ビス(5-スルホイソフタル酸ジ-2-メチルペンチル)=カルシウム、ビス(5-スルホイソフタル酸ジ-3-メチルペンチル)=カルシウム、ビス(5-スルホイソフタル酸ジ-4-メチルペンチル)=カルシウム、ビス(5-スルホイソフタル酸ジ-3, 3-ジメチルブチル)=カルシウム、ビス(5-スルホイソフタル酸ジ-2, 3-ジメチルブチル)=カルシウム、ビス(5-スルホイソフタル酸ジシクロヘキシリ)=カルシウム等のスルホイソフタル酸ジアルキルのカルシウム塩、3)ビス(5-スルホイソフタル酸ジメチル)=バリウム、ビス(5-スルホイソフタル酸ジエチル)=バリウム、ビス(5-スルホイソフタル酸ジ-n-プロピル)=バリウム

ム、ビス(5-スルホイソフタル酸ジイソプロピル)=バリウム、ビス(5-スルホイソフタル酸ジ-n-ブチル)=バリウム、ビス(5-スルホイソフタル酸ジ-iソブチル)=バリウム、ビス(5-スルホイソフタル酸ジ-t-ブチル)=バリウム、ビス(5-スルホイソフタル酸ジ-2-メチルプロピル)=バリウム、ビス(5-スルホイソフタル酸ジ-n-ペンチル)=バリウム、ビス(5-スルホイソフタル酸ジ-3-メチルブチル)=バリウム、ビス(5-スルホイソフタル酸ジ-2-メチルブチル)=バリウム、ビス(5-スルホイソフタル酸ジ-2, 2-ジメチルプロピル)=バリウム、ビス(5-スルホイソフタル酸ジ-2-メチルペンチル)=バリウム、ビス(5-スルホイソフタル酸ジ-3-メチルペンチル)=バリウム、ビス(5-スルホイソフタル酸ジ-4-メチルペンチル)=バリウム、ビス(5-スルホイソフタル酸ジ-3, 3-ジメチルブチル)=バリウム、ビス(5-スルホイソフタル酸ジ-2, 3-ジメチルブチル)=バリウム、ビス(5-スルホイソフタル酸ジシクロヘキシル)=バリウム等のスルホイソフタル酸ジアルキルのバリウム塩等が挙げられる。

[0019] 化1で示される芳香族スルホン酸金属塩において、スルホテレフタル酸ジアルキルのアルカリ土類金属塩の具体例としては、1)ビス(スルホテレフタル酸ジメチル)=マグネシウム、ビス(スルホテレフタル酸ジエチル)=マグネシウム、ビス(スルホテレフタル酸ジ-n-プロピル)=マグネシウム、ビス(スルホテレフタル酸ジイソプロピル)=マグネシウム、ビス(スルホテレフタル酸ジ-n-ブチル)=マグネシウム、ビス(スルホテレフタル酸ジ-t-ブチル)=マグネシウム、ビス(スルホテレフタル酸ジ-2-メチルプロピル)=マグネシウム、ビス(スルホテレフタル酸ジ-n-ペンチル)=マグネシウム、ビス(スルホテレフタル酸ジ-3-メチルブチル)=マグネシウム、ビス(スルホテレフタル酸ジ-2-メチルブチル)=マグネシウム、ビス(スルホテレフタル酸ジ-2, 2-ジメチルブチル)=マグネシウム、ビス(スルホテレフタル酸ジ-4-メチルペンチル)=マグネシウム、ビス(スルホテレフタル酸ジ-3, 3-ジメチルブチル)=マグネシウム、ビス(スルホテレフタル酸ジシクロヘキシル)=マグネシウム等のスルホテレフタル酸ジアルキルのマグネシウム塩類、2)ビス(スルホテレフタル酸ジメチル)=カルシウム、ビス(スルホテレフタル酸ジエチル)=カルシウム、ビス(スルホテレフタル酸ジ-n-プロピル)=カルシウム、ビス(スルホテレフタル酸

ジイソプロピル)＝カルシウム、ビス(スルホテレフタル酸ジ-n-ブチル)＝カルシウム、ビス(スルホテレフタル酸ジイソブチル)＝カルシウム、ビス(スルホテレフタル酸ジ-t-ブチル)＝カルシウム、ビス(スルホテレフタル酸ジ-2-メチルプロピル)＝カルシウム、ビス(スルホテレフタル酸ジ-n-ペンチル)＝カルシウム、ビス(スルホテレフタル酸ジ-3-メチルブチル)＝カルシウム、ビス(スルホテレフタル酸ジ-2-メチルブチル)＝カルシウム、ビス(スルホテレフタル酸ジ-2, 2-ジメチルプロピル)＝カルシウム、ビス(スルホテレフタル酸ジ-2-メチルペンチル)＝カルシウム、ビス(スルホテレフタル酸ジ-3-メチルペンチル)＝カルシウム、ビス(スルホテレフタル酸ジ-4-メチルペンチル)＝カルシウム、ビス(スルホテレフタル酸ジ-3, 3-ジメチルブチル)＝カルシウム、ビス(スルホテレフタル酸ジシクロヘキシル)＝カルシウム等のスルホテレフタル酸ジアルキルのカルシウム塩、3)ビス(スルホテレフタル酸ジメチル)＝バリウム、ビス(スルホテレフタル酸ジエチル)＝バリウム、ビス(スルホテレフタル酸ジ-n-プロピル)＝バリウム、ビス(スルホテレフタル酸ジイソプロピル)＝バリウム、ビス(スルホテレフタル酸ジ-n-ブチル)＝バリウム、ビス(スルホテレフタル酸ジイソブチル)＝バリウム、ビス(スルホテレフタル酸ジ-t-ブチル)＝バリウム、ビス(スルホテレフタル酸ジ-2-メチルプロピル)＝バリウム、ビス(スルホテレフタル酸ジ-n-ペンチル)＝バリウム、ビス(スルホテレフタル酸ジ-3-メチルブチル)＝バリウム、ビス(スルホテレフタル酸ジ-2-メチルブチル)＝バリウム、ビス(スルホテレフタル酸ジ-2, 2-ジメチルプロピル)＝バリウム、ビス(スルホテレフタル酸ジ-2-メチルペンチル)＝バリウム、ビス(スルホテレフタル酸ジ-3-メチルペンチル)＝バリウム、ビス(スルホテレフタル酸ジ-4-メチルペンチル)＝バリウム、ビス(スルホテレフタル酸ジ-3, 3-ジメチルブチル)＝バリウム、ビス(スルホテレフタル酸ジ-2, 3-ジメチルブチル)＝バリウム、ビス(スルホテレフタル酸ジシクロヘキシル)＝バリウム等のスルホテレフタル酸ジアルキルのバリウム塩等が挙げられる。

- [0020] 以上説明した化1で示される芳香族スルホン酸金属塩それ自体は、公知の方法で合成できる。これには例えば、特公昭34-10497号公報記載の方法が挙げられる。
- [0021] 本発明の組成物に用いる脂肪族ポリエステル樹脂は、主原料として分子中にエステル結合形成性の官能基を2個以上有する脂肪族化合物(以下単に脂肪族エステ

ル形成性化合物という)を用いたものであるが、全構成単位中に、脂肪族エステル形成性化合物から形成された構成単位を、60モル%以上有するものが好ましく、80モル%以上有するものがより好ましく、90モル%以上有するものが特に好ましい。かかる脂肪族ポリエステル樹脂は、1)脂肪族ヒドロキシカルボン酸の重縮合反応、2)環状ラクトンの開環重合反応、3)脂肪族二塩基酸及び/又は脂肪族二塩基酸のエステル形成性化合物と脂肪族ジオールとの重縮合反応等により得ることができる。

[0022] 前記の脂肪族ヒドロキシカルボン酸としては、それ自体は公知の各種が挙げられるが、グリコール酸、乳酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ吉草酸等の炭素数2~6の脂肪族ヒドロキシカルボン酸が好ましい。かかる脂肪族ヒドロキシカルボン酸の重縮合反応により得られる脂肪族ポリエステル樹脂としては、ポリ乳酸、ポリグリコール酸、ポリ(3-ヒドロキシ酪酸)、ポリ(4-ヒドロキシ酪酸)、ポリ(4-ヒドロキシ吉草酸)等が挙げられる。

[0023] 前記の環状ラクトンとしては、それ自体は公知の各種が挙げられるが、 $\epsilon$ -プロピオラクトン、 $\delta$ -ブチロラクトン、 $\beta$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、ピバロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトン等の炭素数3~6の環状ラクトンが好ましい。かかる環状ラクトンの開環重合反応により得られる脂肪族ポリエステル樹脂としては、ポリ( $\epsilon$ -プロピオラクトン)、ポリ( $\delta$ -ブチロラクトン)、ポリ( $\beta$ -ブチロラクトン)、ポリ( $\gamma$ -ブチロラクトン)、ポリ(ピバロラクトン)、ポリ( $\delta$ -バレロラクトン)、ポリ( $\epsilon$ -カプロラクトン)等が挙げられる。

[0024] 前記の脂肪族二塩基酸としては、それ自体は公知の各種が挙げられるが、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、 $\alpha$ 、 $\omega$ -ドデカンジカルボン酸、ドデセニルコハク酸、オクタデセニルジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸等の炭素数4~22の脂肪族ジカルボン酸が好ましい。また前記の脂肪族二塩基酸のエステル形成性化合物としては、それ自体は公知の各種が挙げられるが、コハク酸ジメチル、アジピン酸ジメチル、アゼライン酸ジメチル、セバシン酸ジメチル等の炭素数4~22の脂肪族ジカルボン酸のエステル形成性化合物が好ましい。更に前記の脂肪族ジオールとしては、それ自体は公知の各種が挙げられるが、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジ

オール、ネオペンチルグリコール、1, 4-シクロヘキサンジオール、シクロヘキサンジメタノール等の炭素数2~8の脂肪族ジオールが好ましい。かかる脂肪族二塩基酸及び/又は脂肪族二塩基酸のエステル形成性化合物と脂肪族ジオールとの重結合反応により得られる脂肪族ポリエステル樹脂としては、ポリエチレンサクシネット、ポリブチレンサクシネット、ポリヘキサメチレンサクシネット、ポリエチレンアジペート、ポリブチレンアジペート、ポリヘキサメチレンアジペート、ポリエチレンオキサレート、ポリブチレンオキサレート、ポリヘキサメチレンオキサレート、ポリエチレンセバケート、ポリブチレンセバケート等が挙げられる。

[0025] 本発明の組成物に用いる脂肪族ポリエステル樹脂は、主原料として以上説明したような脂肪族エステル形成性化合物を用いたものであるが、副原料として芳香族エステル形成性化合物を用いたものとすることもできる。かかる芳香族エステル形成性化合物としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸、ビス-(オルソ、メタ、パラ)ヒドロキシメチルベンゼン、ビスフェノールAやビスフェノールFのようなビスフェノール類の炭素数2~4のアルキレンオキシド付加物等の芳香族ジオール、4-ヒドロキシ安息香酸の炭素数2~4のアルキレンオキシド付加物等のヒドロキシカルボン酸類が挙げられる。

[0026] 本発明の組成物に用いる脂肪族ポリエステル樹脂は、その重量平均分子量(ゲルパーミエーションクロマトグラフ分析によるポリスチレン換算値、以下同じ)を、100000以上としたものが好ましく、120000以上としたものがより好ましく、150000~400000としたものが特に好ましい。脂肪族ポリエステル樹脂の重量平均分子量が100000未満では得られる成形体の強度や弾性率等の機械特性が不充分となり易く、重量平均分子量が高くなるほどこのような機械的特性が向上する傾向を示す。また脂肪族ポリエステル樹脂の重量平均分子量が400000以下であると、成形に都合の良い流动性を示す。

[0027] 本発明の組成物に用いる脂肪族ポリエステル樹脂は、これに含まれる残存モノマーを5000ppm以下としたものが好ましく、2000ppm以下としたものがより好ましく、1000ppm以下としたものが更に好ましく、500ppm以下としたものが特に好ましい。脂肪族ポリエステル樹脂中の残存モノマー量が5000ppmを超えると、残存モノマーが

加水分解の触媒として機能するため、カルボジイミド系化合物、オキサゾリン系化合物、イソシアネート系化合物等の既知の加水分解抑制剤を添加してもその効果が充分に発揮されず、耐湿熱老化性及び耐熱性が不充分となり易い。また脂肪族ポリエステル樹脂中の残存モノマーが低くなるほど耐湿熱老化性及び耐熱性が向上する傾向を示す。

[0028] 本発明の組成物に用いる脂肪族ポリエステル樹脂には、その原料として1種類の脂肪族エステル形成性化合物を用いて得られる単独重合体、少なくとも1種類の脂肪族エステル形成性化合物と他の化合物とを用いて得られる共重合体、かかる単独重合体や共重合体の混合物が含まれる。この場合、共重合体の配列様式は、ランダム共重合体、交互共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体のいずれであってよい。

[0029] 以上、本発明の組成物に用いる脂肪族ポリエステル樹脂について説明したが、その結晶化を著しく向上する上で好適な脂肪族ポリエステル樹脂としては、1)乳酸及び／又は乳酸のラクチドから形成された構成単位を全構成単位中に90モル%以上、好ましくは95モル%以上有するポリ乳酸樹脂、2)乳酸及び／又は乳酸のラクチドから形成された構成単位を10モル%以上90モル%未満有するポリ乳酸系樹脂が挙げられるが、なかでもポリ乳酸樹脂が挙げられる。

[0030] かかるポリ乳酸樹脂は、L-乳酸から形成された構成単位／D-乳酸から形成された構成単位=100／0~0／100(モル比)の割合で有するものであるが、高い融点のポリ乳酸樹脂を得る点からは、L-乳酸から形成された構成単位又はD-乳酸から形成された構成単位のいずれか一方の構成単位を全構成単位中に96モル%以上有するものが好ましく、98モル%以上有するものがより好ましい。

[0031] ポリ乳酸樹脂それ自体は、公知の方法で合成できる。これには例えば、特開平7-33861号公報、特開昭59-96123号公報、高分子討論会予稿集第44巻の3198-3199頁に記載されているような、1)乳酸を直接脱水縮合反応する方法、2)乳酸のラクチドを開環重合する方法等が挙げられる。前記1)の方法では、L-乳酸、D-乳酸、DL-乳酸又はこれらの混合物のいずれの乳酸を用いててもよい。前記2)の方法では、L-ラクチド、D-ラクチド、DL-ラクチド、メソーラクチド又はこれら混合物のいずれの

ラクチドを用いてもよい。原料のラクチドの合成、精製及び重合方法にも、公知の方法を適用できる。これには例えば、米国特許4057537号明細書、公開欧州特許出願第261572号明細書、Polymer Bulletin, 14, 491–495(1985)、Macromol. Chem., 187, 1611–1628(1986)等に記載されている方法が挙げられる。

[0032] また前記のポリ乳酸系樹脂としては、乳酸及び／又は乳酸のラクチドから形成された構成単位を全構成単位中に25モル%以上75モル%未満有するものが好ましく、なかでも乳酸及び／又は乳酸のラクチドから形成された構成単位／それ以外の構成単位=10／90–90／10(重量比)の割合で有し、且つガラス転移温度が60°C以下のものがより好ましい。かかるポリ乳酸系樹脂は、特開2001–335623号公報に耐衝撃改良剤として記載されており、またPlamate PD150(大日本インキ化学工業社製の商品名)、Plamate PD350(大日本インキ化学工業社製の商品名)として市販されている。

[0033] 本発明の組成物において、脂肪族ポリエステル樹脂として以上説明したポリ乳酸樹脂とポリ乳酸系樹脂とを混合して用いる場合、混合物中におけるポリ乳酸系樹脂の割合は、5–50重量%とするのが好ましく、10–40重量%とするのがより好ましい。ポリ乳酸系樹脂の割合が5重量%未満になると、耐衝撃性改良効果が低くなる傾向を示し、また50重量%を超えると耐熱性向上効果が低くなる傾向を示す。

[0034] 本発明の組成物に用いる脂肪族ポリエステル樹脂の好適例として、ポリ乳酸樹脂及びポリ乳酸樹脂について以上説明したが、これらについても、重量平均分子量及び残存モノマーは、脂肪族ポリエステル樹脂について前記したことと同様である。

[0035] 本発明の組成物において、脂肪族ポリエステル樹脂の含有割合は、60重量%以上とするのが好ましく、80重量%以上とするのがより好ましい。また結晶核剤として化1で示される芳香族スルホン酸塩の含有割合は、脂肪族ポリエステル樹脂100重量部当たり、0.0001–20重量部とするのが好ましく、0.01–5重量部とするのがより好ましく、0.1–3重量部とするのが特に好ましい。いずれも、脂肪族ポリエステル樹脂に結晶核剤として化1で示される芳香族スルホン酸塩を添加する効果を充分に発揮させるためである。

[0036] 脂肪族ポリエステル樹脂と結晶核剤とを含有し、且つ結晶核剤として少なくとも化1

で示される芳香族スルホン酸塩を含有して成る本発明の組成物には、以上説明したように各種が含まれるが、なかでも本発明の組成物としては、示差走査熱量測定法による結晶化ピーク温度が100—150であり、且つ結晶化熱量が20J/g以上であるものが好ましい。かかる本発明の組成物を用いると、成形を円滑に行なうことができ、また優れた物性の成形体を得ることができる。

[0037] 本発明の組成物は、結晶核剤として、化1で示される芳香族スルホン酸塩と共に、前記した公知の有機系結晶核剤及び／又は無機系結晶核剤を含有することもできる。かかる有機系結晶核剤のなかでも脂肪族アミドや芳香族アミドが好ましく、その含有量は化1で示される芳香族スルホン酸塩の含有量と同等か又はそれ以下とするのが好ましい。また無機系結晶核剤のなかでもタルクが好ましく、その含有割合は、脂肪族ポリエステル樹脂100重量部当たり、1—20重量部とするのが好ましい。

[0038] 本発明の組成物は、合目的的に他の添加剤を含有することもできる。かかる他の添加剤としては、可塑剤、酸化防止剤、熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、顔料、着色剤、各種フィラー、帯電防止剤、離型剤、香料、滑剤、難燃剤、発泡剤、充填剤、抗菌・抗カビ剤等が挙げられる。

[0039] 以上説明した本発明の組成物は、公知の方法で調製できる。これに例えば、1)粉末又はペレット状の脂肪族ポリエステル樹脂と結晶核剤と要すれば他の添加剤とを同時にドライブレンドした後、混練する方法、2)粉末又はペレット状の脂肪族ポリエステル樹脂と結晶核剤とをプリブレンドし、更に要すれば他の添加剤をドライブレンドした後、混練する方法等が挙げられる。かかるドライブレンドの装置としては、ミルロール、バンバーミキサー、スーパーミキサー等が挙げられる。また混練機としては、単軸又は二軸押出機等が挙げられる。混練機の混練温度は、通常120—220°C程度とする。脂肪族ポリエステルの重合段階で、結晶核剤や要すれば他の添加剤を加えることもでき、また結晶核剤や要すれば他の添加剤を高濃度で含有するマスターバッチを作製しておき、これを脂肪族ポリエステル樹脂に加えることもできる。

[0040] 次に、本発明に係る脂肪族ポリエステル樹脂成形体(以下単に本発明の成形体といふ)について説明する。本発明の成形体は、以上説明した本発明の組成物を溶融成形して得られるものである。なかでも示差走査熱量測定法による絶対結晶化度が3

0%以上のものが好ましく、40%以上のものがより好ましく、50%以上のものが特に好ましい。また示差走査熱量測定法による相対結晶化度が80%以上のものが好ましく、90%以上のものがより好ましい。絶対結晶化度及び相対結晶化度が上記下限未満では、水の進入や拡散による加水分解を充分に防止し難く、湿熱条件下や熱処理時における劣化を充分に抑制し難い傾向を示す。

[0041] 最後に、本発明に係る脂肪族ポリエステル樹脂成形体の製造方法(以下、単に本発明の製造方法という)について説明する。本発明の製造方法は、以上説明した本発明の組成物を溶融し、示差走査熱量測定法による結晶化開始温度以下且つガラス転移温度以上の温度範囲に設定された金型に充填して、結晶化させながら成形する方法である。なかでも、本発明の組成物を溶融し、示差走査熱量測定法による結晶化開始温度以下であって結晶化終了温度以上且つガラス転移温度以上の温度範囲に設定された金型に充填し、結晶化させながら成形する方法が好ましい。通常、本発明の組成物は、170～220℃で溶融させる。また溶融した本発明の組成物を成形機の金型に圧入しつつ充填し、結晶化させて離型するまでの時間すなわち成形時間は、実用上120秒以内が好ましく、60秒以内がより好ましい。成形機の金型の温度を前記の温度範囲とするために必要な本発明の組成物の結晶化開始温度、ガラス転移温度、結晶化終了温度は、予め示差走査熱量測定法により求めることができる。成形機の金型を前記の温度範囲に設定しておけば、溶融した本発明の組成物を容易に結晶化させることができ、また寸法精度のよい成形体を得ることができる。

[0042] 本発明の製造方法で得られた成形体はこれを更に熱処理することもできる。その熱処理温度は、前記の結晶化開始温度以下且つガラス転移温度以上の温度範囲とするのが好ましく、更に結晶化終了温度以上の温度範囲とするのがより好ましい。また熱処理時間は5～2000秒とするのが好ましい。かかる熱処理により、成形条件によって結晶化度に及ぶ影響を緩和でき、成形体の品質を安定化できる。熱処理時の加熱手段としては、電気式ヒーター、高周波加熱等いずれの方法を用いててもよい。

[0043] 本発明の製造方法には、射出成形に限らず、一般のプラスチックと同様の押出成形、プロー成形、真空成形、圧縮成形等の成形を適用できる。

[0044] 本発明の製造方法により得られる成形体は、バンパー、ラジエターグリル、サイドモ

ール、ガーニッシュ、ホイールカバー、エアロパーツ、インストルメントパネル、ドアトリム、シートファブリック、ドアハンドル、フロアマット等の自動車用部品、家電製品のハウジング、製品包装用フィルム、防水シート、各種容器、ボトル等として有用である。

### 発明の効果

[0045] 本発明の組成物を用いると、実用上汎用樹脂並みの成形条件で、例えば成形サイクルで、離型時に変形を起こすことなく、優れた物性の成形体を得ることができる。

### 発明を実施するための最良の形態

[0046] 本発明の組成物の実施形態としては、下記の1)~7)が挙げられる。

1) ポリ乳酸樹脂100重量部当たり、結晶核剤として5-スルホイソフタル酸ジメチル=バリウムを0.1重量部の割合で含有して成る、示差走査熱量測定法による結晶化ピーク温度が130.0°C且つ結晶化熱量が43.8J/gの脂肪族ポリエステル樹脂組成物。

[0047] 2) ポリ乳酸樹脂100重量部当たり、結晶核剤として5-スルホイソフタル酸ジメチル=バリウムを1重量部の割合で含有して成る、示差走査熱量測定法による結晶化ピーク温度が132.2°C且つ結晶化熱量が42.6J/gの脂肪族ポリエステル樹脂組成物。

[0048] 3) ポリ乳酸樹脂100重量部当たり、結晶核剤として5-スルホイソフタル酸ジメチル=バリウムを2重量部の割合で含有して成る、示差走査熱量測定法による結晶化ピーク温度が133.9°C且つ結晶化熱量が43.1J/gの脂肪族ポリエステル樹脂組成物。

[0049] 4) ポリ乳酸樹脂100重量部当たり、結晶核剤として5-スルホイソフタル酸ジメチル=バリウムを1重量部及びエチレンビス-12-ヒドロキシステアリン酸アミドを1重量部の割合で含有して成る、示差走査熱量測定法による結晶化ピーク温度が129.6°C且つ結晶化熱量が42.8J/gの脂肪族ポリエステル樹脂組成物。

[0050] 5) ポリ乳酸樹脂100重量部当たり、結晶核剤として5-スルホイソフタル酸ジメチル=バリウムを1重量部、酸化防止剤を0.1重量部、加水分解抑制剤を1重量部の割合で含有して成る、示差走査熱量測定法による結晶化ピーク温度が127.0°C且つ結晶化熱量が35.8J/gの脂肪族ポリエステル樹脂組成物。

[0051] 6) ポリ乳酸樹脂／ポリ乳酸系樹脂=85／15(重量比)の混合物100重量部当たり、結晶核剤として5-スルホイソフタル酸ジメチル=バリウムを1重量部の割合で含有して成る、示差走査熱量測定法による結晶化ピーク温度が127. 1°C且つ結晶化熱量が36. 7J／gの脂肪族ポリエステル樹脂組成物。

[0052] 7) ポリ乳酸樹脂／ポリ乳酸系樹脂=85／15(重量比)の混合物100重量部当たり、結晶核剤として5-スルホイソフタル酸ジメチル=バリウムを1重量部及びタルクを1重量部、酸化防止剤を0. 1重量部、加水分解抑制剤を1重量部の割合で含有して成る、示差走査熱量測定法による結晶化ピーク温度が122. 1°C且つ結晶化熱量が31. 6J／gの脂肪族ポリエステル樹脂組成物。

[0053] 本発明の成形体の実施形態としては下記の8)が挙げられる。  
8) 前記1)～7)のうちでいずれかの脂肪族ポリエステル樹脂組成物を溶融成形して得られる、示差走査熱量測定法による絶対結晶化度が40%以上且つ相対結晶化度が80%以上の脂肪族ポリエステル樹脂成形体。

[0054] 本発明の製造方法の実施形態としては下記の9)が挙げられる。  
9) 前記1)～7)のうちでいずれかの脂肪族ポリエステル樹脂組成物を溶融し、示差走査熱量測定法による結晶化開始温度以下且つガラス転移温度以上の温度範囲に設定された金型に充填して、結晶化させながら成形する脂肪族ポリエステル樹脂成形体の製造方法。

[0055] 以下、本発明の構成及び効果をより具体的にするため、実施例等を挙げるが、本発明がこれらの実施例に限定されるというものではない。尚、以下の実施例及び比較例において、部は重量部を、また%は重量%を意味する。

### 実施例

[0056] 試験区分1(脂肪族ポリエステル樹脂組成物の調製)  
・実施例1(脂肪族ポリエステル樹脂組成物P-1の調製)  
ポリ乳酸樹脂(トヨタ自動車製の商品名 # 5400: 重量平均分子量160000)100部及びスルホイソフタル酸ジメチル=バリウム0. 05部を、ブレンダーを用いてドライブレンドして混合材料を得た。この混合材料をホッパーに投入し、210°Cに設定された二軸混練押出機にて窒素雰囲気下、平均滞留時間4分間として溶融混合し、口金より

ストランド状に押し出し、水で急冷してストランドを得た。このストランドをストランドカッターで切断して、ペレット状の脂肪族ポリエステル樹脂組成物(P-1)を調製した。

[0057] ・実施例2～19及び比較例1～5(脂肪族ポリエステル樹脂組成物P-2～P-19及びR-1～R-5の調製)

脂肪族ポリエステル樹脂組成物P-1の調製と同様にして、脂肪族ポリエステル樹脂組成物P-2～P-19及びR-1～R-5を調製した。内容を表1にまとめて示した。

[0058] [表1]

区分	種類	脂肪族ポリエステル樹脂組成物							
		結晶核剤				その他			
		脂肪族ポリエ ステル樹脂	化1で示され る芳香族スル ホン酸塩	その他の 結晶核剤		種類	使用量 (部)	種類	使用量 (部)
種類	使用量 (部)	種類	使用量 (部)	種類	使用量 (部)	種類	使用量 (部)	種類	使用量 (部)
実施例 1	P-1	L-1	100	C-1	0.1				
2	P-2	L-1	100	C-1	1				
3	P-3	L-1	100	C-1	2				
4	P-4	L-2	100	C-2	1				
5	P-5	L-1	100	C-1	1				
				C-2	1				
6	P-6	L-1	100	C-1	0.05				
7	P-7	L-1	100	C-1	5				
8	P-8	L-1	100	C-1	1	D-1	1		
9	P-9	L-1	100	C-1	1	D-3	1		
10	P-10	L-2	100	C-1	1			D-4	0.1
								D-5	1
11	P-11	L-2	85	C-1	1				
		L-3	15						
12	P-12	L-2	85	C-1	1	D-3	11	D-4	0.1
		L-3	15					D-5	1
13	P-13	L-1	100	C-3	1				
14	P-14	L-1	100	C-4	1				
15	P-15	L-1	100	C-5	1				
16	P-16	L-1	100	C-1	0.5				
				C-3	0.5				
17	P-17	L-1	100	C-2	0.5				
				C-3	0.5				
18	P-18	L-1	100	C-1	0.5				
				C-4	0.5				
19	P-19	L-1	100	C-1	0.5				
				C-2	0.5				
				C-3	0.5				
比較例 1	R-1	L-1	100			D-1	1		
2	R-2	L-1	100			D-2	1		
3	R-3	L-1	100			D-3	10		
4	R-4	L-2	85			D-1	1		
		L-3	15						
5	R-5	L-2	85			D-1	1	D-4	0.1
		L-3	15			D-3	10	D-5	1

[0059] 表1において、

L-1:ポリ乳酸樹脂(トヨタ自動車社製の商品名 # 5400、重量平均分子量16000

0、残存モノマー量3300ppm)

L-2:ポリ乳酸樹脂(トヨタ自動車社製の商品名 # 5000、重量平均分子量20000

0、残存モノマー量2300ppm)

L-3:ポリ乳酸系樹脂(大日本インキ化学工業社製の商品名 PlamatePD150、重

量平均分子量165000)

C-1: 化1で示される結晶核剤(竹本油脂社製の商品名TLA-114:5-スルホイソフタル酸ジメチル=バリウム)

C-2: 化1で示される結晶核剤(竹本油脂社製の商品名TLA-115:5-スルホイソフタル酸ジメチル=カルシウム)

C-3: 化1で示される結晶核剤(竹本油脂社製の商品名TLA-134:5-スルホイソフタル酸ジメチル=ストロンチウム)

C-4: 化1で示される結晶核剤(竹本油脂社製の商品名TLA-140:5-スルホイソフタル酸ジメチル=カリウム)

C-5: 化1で示される結晶核剤(竹本油脂社製の商品名TLA-141:5-スルホイソフタル酸ジメチル=ルビジウム)

D-1: アミド系結晶核剤(日本化成社製の商品名スリパックスH:エチレンビス-12-ヒドロキシステアリン酸アミド)

D-2: スルホン酸系結晶核剤(竹本油脂社製の商品名デリオンHS:5-スルホイソフタル酸ナトリウム)

D-3: タルク系結晶核剤(日本タルク社製の商品名MicroAce P-6、平均粒子径4 μm)

D-4: 酸化防止剤(チバスペシャリティーケミカル社製の商品名IRGANOX1076)

D-5: 加水分解抑制剤(日清紡社製の商品名カルボジライトHMV-8CA)

#### [0060] 試験区分2(脂肪族ポリエステル樹脂組成物の評価)

試験区分1で調製したペレット状の脂肪族ポリエステル樹脂組成物を100°Cで2時間除湿乾燥し、絶乾状態にした後、試料を採取して、下記の示差走査熱量計の条件によりガラス転移温度、結晶化開始温度、結晶化ピーク温度、結晶化熱量を求めた。結果を表2にまとめて示した。

##### ・示差走査熱量計の条件

示差走査熱量計(パーキンエルマー社製のDiamond DSC)を用いて、試料10 mgをアルミニウムセルに充填し、50°C/分で室温から210°Cまで昇温後、5分間保持した後、20°C/分の降温速度で測定した。

[0061] [表2]

区分	脂肪族ポリ エステル樹 脂組成物の 種類	評価			
		ガラス転移 温度 (°C)	結晶化開始 温度 (°C)	結晶化ピーク 温度 (°C)	結晶化熱量 (J/g)
実施例 1	P-1	61.5	137.4	130.0	43.8
2	P-2	63.4	138.9	132.2	42.6
3	P-3	61.2	139.8	133.9	43.1
4	P-4	63.2	126.7	120.5	38.7
5	P-5	61.4	132.0	126.9	41.0
6	P-6	64.2	133.0	126.5	45.2
7	P-7	61.1	140.5	135.7	41.1
8	P-8	61.6	136.9	129.6	42.8
9	P-9	60.3	136.3	129.6	42.7
10	P-10	60.7	135.1	127.0	35.8
11	P-11	62.0	134.1	127.1	36.7
12	P-12	60.5	130.2	122.1	31.6
13	P-13	61.3	135.6	128.7	43.4
14	P-14	71.5	136.2	130.1	42.6
15	P-15	61.3	132.4	126.6	40.9
16	P-16	63.1	138.7	131.5	43.9
17	P-17	66.4	131.4	124.8	41.4
18	P-18	65.9	134.5	128.4	41.5
19	P-19	64.1	133.7	127.7	42.1
比較例 1	R-1	62.2	119.4	112.3	38.9
2	R-2	59.8	*1	*1	*1
3	R-3	61.5	116.5	107.1	31.7
4	R-4	60.5	116.0	107.2	27.0
5	R-5	61.0	115.7	106.4	25.2

[0062] 表2において、

\*1: 今回の示差走査熱量計の条件では、数値が測定できなかった。

[0063] 試験区分3(脂肪族ポリエステル樹脂成形体の製造及び評価)

・実施例20～42及び比較例6～18

試験区分1で調製したペレット状の脂肪族ポリエステル樹脂組成物を100°Cで2時間除湿乾燥し、絶乾状態にした後、表3に記載の成形条件にて射出成形し、ISO物性評価用試験片を得た。成形後、試験片を金型から離型するときの状態を離型変形として下記の基準で評価した。また得られた試験片を用いて、曲げ試験、荷重たわみ温度及び結晶化度をそれぞれ下記の条件で測定した。結果を表3にまとめて示した。

## [0064] •離型変形

成形後、試験片を金型から離型するときの試料片の金型への付着の状態及び試験片の変形の状態を目視により下記の基準で評価した。

- ◎: 金型付着がなく、変形もない
- : 金型へやや貼りつき気味であるが、変形はない
- △: 金型へ貼りつき気味であって、明らかに変形がある
- ×: 金型へ貼りつき離型が困難で、大きな変形がある

## [0065] •曲げ試験

ISO178に準拠して測定した。

## [0066] •荷重たわみ温度

ISO75-2B法フラットワイズ法における荷重たわみ温度の試験方法に準拠して測定した。荷重たわみ温度は、加熱浴槽中の試験片に0.45MPaの曲げ応力を加えながら、一定速度で伝熱媒体を昇温させ、試験片が規定のたわみ量に達した時の伝熱媒体の温度である。

## [0067] •結晶化度(絶対結晶化度及び相対結晶化度)

試験片から約10mgの試料を採取してアルミニウムセルに入れ、示差走査熱量計(パーキンエルマー社製の商品名DiamondDSC)を用いてヘリウムガス雰囲気下に下記の熱量測定条件で結晶融解のピーク温度( $T_m$ ℃)、結晶化による発熱量( $\Delta H_{c1}$ )、結晶融解による吸熱量( $\Delta H_{m1}$ )、結晶融解による吸熱量( $\Delta H_{m2}$ )を測定した。以上で得られた測定値を用いて下記の数1により絶対結晶化度を算出し、また下記の数2により相対結晶化度を算出した。

## •熱量測定条件

- 1) 予備測定として30℃→250℃、昇温速度5℃／minで結晶融解のピーク温度( $T_m$ ℃)を求める。得られた( $T_m+30$ )℃を(T)℃とする。
- 2) 30℃→(T)℃、昇温速度5℃／min途中で現れる結晶化による発熱量( $\Delta H_{c1}$ )と結晶融解による吸熱量( $\Delta H_{m1}$ )を測定する。
- 3) (T)℃で5分間保持する。
- 4) (T)℃→30℃、降温速度5℃／minで降温する。

5) 30°Cで5分保持する。

6) 30°C→(T)°C、昇温速度5°C/min途中で現れる結晶融解による吸熱量( $\Delta H_m 2$ )を測定する。

[0068] [数1]

$$\text{絶対結晶化度}(\%) = \{(\Delta H_m 1 - \Delta H_c 1) / (93 \times a / 100)\} \times 100$$

[0069] [数2]

$$\text{相対結晶化度} = \{(\Delta H_m 1 - \Delta H_c 1) / \Delta H_m 2\} \times 100$$

[0070] 数1及び数2において、

数1中の数値93は、公知文献で知られているポリ乳酸が100%結晶化した場合の結晶融解熱量(93J/g)を意味する。数1中のaは、本発明の組成物における脂肪族ポリエステルの重量分率(重量%)を意味する。さらに $\Delta H_c 1$ 、 $\Delta H_m 1$ 、 $\Delta H_m 2$ は絶対値であり、それらの単位はJ/gである。

尚、 $\Delta H_c 1$ 、 $\Delta H_m 1$ 、 $\Delta H_m 2$ を求めるにあたり、融解吸熱ピークが脂肪族ポリエステル以外の成分に由来することが明らかな場合は可能な限り除外する。

[0071] [表3]

区分	脂肪族 ポリエ ステル 樹脂組 成物の 種類	成形条件		成形時 の評価	成形体の評価				
		温度 (°C)	時間 (秒)		離型 変形	曲げ試験	荷重た わみ温 度 (°C)	結晶化度	絶対結 晶化度 (%)
実施例	20 P-1	110	40	○	105.2	4358	132.5	48.9	90.5
	21 P-2	110	40	○	108.0	4447	124.9	50.7	89.7
	22 P-3	110	40	○	108.5	4420	127.8	55.3	95.7
	23 P-4	110	40	○	107.6	4350	132.9	53.2	92.2
	24 P-5	110	40	○	105.6	4450	133.0	50.5	87.0
	25 P-6	110	40	○	109.8	4470	130.2	49.0	81.0
	26 P-7	110	40	○	108.7	4521	132.1	60.3	97.8
比較例	6 R-1	110	40	×	*2	*2	*2	*2	*2
	7 R-2	110	40	×	*2	*2	*2	*2	*2
	8 R-3	110	40	×	*2	*2	*2	*2	*2
実施例	27 P-11	110	60	○	92.2	3300	101.2	47.8	95.7
	28 P-12	110	60	○	89.9	4154	103.2	46.0	98.9
比較例	9 R-4	110	60	×	*2	*2	*2	*2	*2
	10 R-5	110	60	×	*2	*2	*2	*2	*2
実施例	29 P-1	110	120	○	111.8	4370	133.3	50.8	93.7
	30 P-2	110	120	○	116.7	4416	126.2	59.7	100.0
	31 P-3	110	120	○	105.8	4486	130.4	60.2	100.0
	32 P-4	110	120	○	106.5	4247	138.9	54.0	93.3
	33 P-5	110	120	○	103.0	4348	134.5	48.2	85.5
	34 P-6	110	120	○	111.8	4370	133.3	48.9	82.6
	35 P-7	110	120	○	111.4	4598	134.4	63.9	100.0
	36 P-8	110	120	○	101.7	4195	134.6	49.3	83.9
	37 P-9	110	120	○	118.6	4385	129.7	50.8	84.8
	38 P-10	110	120	○	125.4	4242	128.3	48.2	85.5
	39 P-13	110	120	○	102.4	4436	129.4	49.7	90.7
	40 P-14	110	120	○	99.5	4489	129.0	51.4	91.8
	41 P-15	110	120	○	106.0	4575	123.8	48.3	89.5
	42 P-16	110	120	○	110.6	4549	123.5	52.8	93.0
	43 P-17	110	120	○	104.2	4475	133.6	48.3	87.9
	44 P-18	110	120	○	109.2	4631	130.5	49.2	86.3
	45 P-19	110	120	○	106.2	4492	127.2	50.1	89.5
比較例	11 R-1	110	120	○	106.6	4267	113.6	41.3	80.4
	12 R-2	110	120	×	*2	*2	*2	*2	*2
	13 R-3	110	120	○	106.5	5283	115.0	42.1	80.9
実施例	46 P-11	110	120	○	95.0	3450	103.8	46.5	92.5
	47 P-12	110	120	○	90.2	4231	105.5	47.3	100.0
比較例	14 R-4	110	120	○	91.2	3100	85.0	37.7	76.7
	15 R-5	110	120	○	90.1	4266	99.6	38.0	75.0
実施例	48 P-2	90	40	○	121.4	4295	100.9	43.3	84.6
	49 P-6	90	40	○	116.8	4210	100.5	42.7	82.0
比較例	16 R-1	90	40	×	*2	*2	*2	*2	*2
	17 R-2	90	40	×	*2	*2	*2	*2	*2
	18 R-3	90	40	×	*2	*2	*2	*2	*2

[0072] 表3において、

成形条件の時間：成形機の金型に脂肪族ポリエステル樹脂組成物を圧入充填してから、結晶化させて離型するまでの時間(成形サイクル)

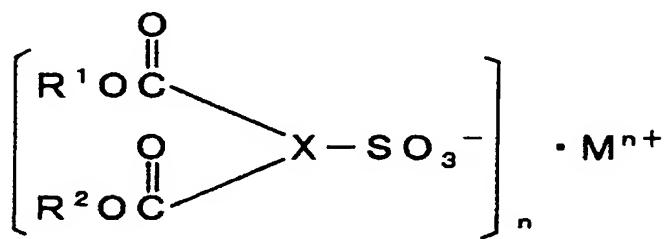
\* 2:成形体が変形して測定することができなかった。

[0073] 表1～3からも明らかなように、本発明の組成物を用いると、実用上汎用樹脂並みの成形条件で、例えば成形サイクルで、離型時に変形を起こすことなく、優れた物性の成形体を得ることができる。

## 請求の範囲

[1] 脂肪族ポリエステル樹脂と結晶核剤とを含有する脂肪族ポリエステル樹脂組成物において、結晶核剤として少なくとも一つ以上の下記の化1で示される芳香族スルホン酸塩を含有して成ることを特徴とする脂肪族ポリエステル樹脂組成物。

[化1]



(化1において、

X:ベンゼンから3個の水素原子を除いた残基

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>:炭素数1～6の炭化水素基

M:アルカリ金属原子及び／又はアルカリ土類金属原子

n:1又は2であって、Mがアルカリ金属原子の場合はn=1、Mがアルカリ土類金属原子の場合はn=2)

[2] 脂肪族ポリエステル樹脂100重量部当たり、化1で示される芳香族スルホン酸塩を0.0001～20重量部の割合で含有する請求項1記載の脂肪族ポリエステル樹脂組成物。

[3] 化1で示される芳香族スルホン酸塩が、化1中のMがカリウム原子、ルビジウム原子、バリウム原子、ストロンチウム原子及びカルシウム原子から選ばれる一つ又は二つ以上である場合のものである請求項1又は2記載の脂肪族ポリエスエル樹脂組成物。

[4] 示差走査熱量測定法による結晶化ピーク温度が100～150℃且つ結晶化熱量が20J/g以上である請求項1～3のいずれか一つの項記載の脂肪族ポリエステル樹脂組成物。

[5] 脂肪族ポリエステル樹脂が、分子中にエステル結合形成性の官能基を2個以上有する脂肪族化合物から形成された構成単位を全構成単位中に60モル%以上有するものである請求項1～4のいずれか一つの項記載の脂肪族ポリエステル樹脂組成物

。

- [6] 脂肪族ポリエステル樹脂が、ポリ乳酸樹脂、ポリ乳酸系樹脂及びこれらの混合物から選ばれるものである請求項1ー5のいずれか一つの項記載の脂肪族ポリエステル樹脂組成物。
- [7] 請求項1ー6のいずれか一つの項記載の脂肪族ポリエステル樹脂組成物を溶融成形して得られる脂肪族ポリエステル樹脂成形体。
- [8] 示差走査熱量測定法による絶対結晶化度が30%以上且つ相対結晶化度が80%以上である請求項7記載の脂肪族ポリエステル樹脂成形体。
- [9] 請求項1ー6のいずれか一つの項記載の脂肪族ポリエステル樹脂組成物を溶融し、示差走査熱量測定法による結晶化開始温度以下且つガラス転移温度以上の温度範囲に設定された金型に充填して、結晶化させながら成形する脂肪族ポリエステル樹脂成形体の製造方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/000268

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C08L67/00, C08K5/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08L67/00-67/02, C08L67/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2002-80701 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 19 March, 2002 (19.03.02), Claims 1, 5, 6; Par. Nos. [0024], [0032] (Family: none)	1, 2, 5-7 3, 4, 8, 9

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&"	document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
26 January, 2005 (26.01.05)Date of mailing of the international search report  
15 February, 2005 (15.02.05)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））  
Int. C17 C08L 67/00, C08K 5/42

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））  
Int. C17 C08L 67/00- 67/02, C08L 67/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2005年  
日本国公開実用新案公報 1971-2005年  
日本国登録実用新案公報 1994-2005年  
日本国実用新案登録公報 1996-2005年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2002-80701 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2002.03.19、【請求項1】、【請求項5】、【請求項6】、段落【0024】、【0032】(ファミリーなし)	1、2、5-7
A		3、4、8、9

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26.01.2005

国際調査報告の発送日

15.2.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

森川 聰

4J

9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3456